

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-240290

(43)Date of publication of application : 25.09.1990

(51)Int.Cl.

C25D 5/30

(21)Application number : 01-058982

(71)Applicant : OSAKA PREFECTURE
OSAKA PREF GOV MEKKI KOGYO
KUMIAI

(22)Date of filing : 10.03.1989

(72)Inventor : SHIROMA SHIGENOBU
YOKOI MASAYUKI
KOMODA SHUNSAKU
MORIKAWA TSUTOMU
HATANO YASUHIRO
NAKAMURA MAMORU
MORIWAKI TOMIJI

(54) METHOD FOR DIRECTLY PLATING COPPER ON ALUMINUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a uniform layer plated with copper even for an irregularly shaped product by utilizing a copper pyrophosphate plating bath contg. phosphoric acid and/or phosphate and performing copper plating on pretreated Al at low current density and then heat-treating this Al.

CONSTITUTION: Pretreatment such as e.g. alkali degreasing, water washing, washing by a surfactant and water washing is performed for Al in accordance with the surface thereof and the state of dirt. Then copper plating is performed on this Al after pretreatment by utilizing a plating bath wherein phosphoric acid and/or phosphate is added to an already known copper pyrophosphate plating bath at about 10-500g/l especially about 10-400g/l as the copper pyrophosphate plating bath. The temp. for performing plating is ordinarily regulated to about 50-60° C and current density is regulated to about 0.1-2.0A and time is regulated to about 10 min-1 hour. Then for example, Al plated with copper is washed by water and dried. Fat and oil are applied to the part plated with copper and Al is heated at about 140-250° C for about 1-60 minutes in the atmosphere and thereafter cooled and thereby Al directly plated with copper is obtained.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-240290

⑤ Int. Cl.⁵
C 25 D 5/30識別記号 庁内整理番号
7325-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)9月25日

審査請求 有 請求項の数 6 (全8頁)

⑭ 発明の名称 アルミニウムへの直接銅めつき方法

⑮ 特 願 平1-58982

⑯ 出 願 平1(1989)3月10日

⑰ 発 明 者	城 間	成 信	奈良県北葛城郡香芝町逢坂240-6
⑰ 発 明 者	横 井	昌 幸	奈良県桜井市朝倉台西6-1093-97
⑰ 発 明 者	薦 田	俊 策	大阪府大阪狭山市大野台3-22-2
⑰ 発 明 者	森 河	務	奈良県北葛城郡香芝町上中1183-1-9-304
⑰ 発 明 者	波 多 野	泰 弘	大阪府堺市三原台3-33-2
⑰ 発 明 者	中 村	衛	兵庫県川西市大和東2丁目1-16
⑰ 発 明 者	森 脇	富 治	大阪府大阪市東成区中道3-1-14
⑰ 出 願 人	大 阪	府	大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号
⑰ 出 願 人	大阪府鍍金工業組合		大阪府大阪市東成区中道3丁目1番14号
⑰ 代 理 人	弁理士 三 枝 英二		外2名

明 細 書

発明の名称 アルミニウムへの直接銅めつき方法

特許請求の範囲

① アルミニウムを前処理した後、燐酸および／または燐酸塩10～500g/lを含むピロ燐酸銅めつき浴を使用して、0.1～2.0A/dm²の電流密度で銅めつきを行ない、次いで該アルミニウムを熱処理することを特徴とするアルミニウムへの直接銅めつき方法。

② 銅めつきしたアルミニウムのめつき部分に油脂を塗布し、140～250℃で1～60分間保持する特許請求の範囲第1項に記載のアルミニウムへの直接銅めつき方法。

③ 銅めつきしたアルミニウムを140～250℃に加熱された油中に1～60分間浸漬する特許請求の範囲第1項に記載のアルミニウムへの直接銅めつき方法。

④ 銅めつきしたアルミニウムを沸騰水に2分間以

上浸漬する特許請求の範囲第1項に記載のアルミニウムへの直接銅めつき方法。

⑤ 銅めつきしたアルミニウムを2分間以上水蒸気に接触させることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のアルミニウムへの直接銅めつき方法。

⑥ アルミニウムを前処理した後、燐酸および／または燐酸塩100～250g/lを含むピロ燐酸銅めつき浴を使用して、0.1～2.0A/dm²の電流密度で銅めつきを行なうことを特徴とするアルミニウムへの直接銅めつき方法。

発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、アルミニウムに直接銅めつきを形成する方法に関する。

なお、本明細書において、“アルミニウム”とは、アルミニウムおよびアルミニウム合金からなる中間製品および最終製品の全てを総称するものとする。

また、“アルミニウムの前処理”とは、アルミニウムのめっきに先立って通常行なわれる脱脂、酸洗、中和、水洗などの少なくとも一つの工程を意味するものとする。

従来技術とその問題点

アルミニウムに直接銅めっきを行なう方法の一つとして、アルミニウムに亜鉛めっきを行なった後、さらに銅めっきを行なう方法、すなわち「ジンケート処理法」がある。

しかしながら、この方法では、一旦亜鉛めっきを行なった後、エッチングにより亜鉛層を溶解除去し、再度亜鉛めっきを行ない、次いで銅めっきを行なうので、多大の手間とコストとを必要とし、またジンケート処理液も頻繁に更新しなければならない。さらに、エッチング処理に要する時間は、極めて短く、しかもこの短い時間を正確にコントロールしなければならないために、エッチング工程を自動化することが困難であり、結果的にめ

ムには、当然適用できない。

(2) アルミニウムと銅めっき層との密着性が低い場合に、銅めっき層を厚くすると、容易に剥がれる。

(3) 電流密度を高めると、ひび割れを生じたり、剥がれ易くなったりする。

(4) めっきに長時間を要するので、コスト高となる。

また、密着性を改善する他の方法として、ピロ磷酸銅めっき法により銅めっき層を形成されたアルミニウム製品を無酸化性雰囲気中で加熱して、焼鈍する方法が提案されている(特開昭59-158018号公報、特開昭61-84338号公報)。

しかしながら、このような方法では、焼鈍用の無酸化性雰囲気炉を必要とするので、製品がコスト高となることは避けられない。また、無酸化性雰囲気として還元性ガス雰囲気を使用する場合には、

き工程全体の自動化も不可能である。さらにまた、この方法によりアルミニウム上に形成された銅めっき層は、密着性が不十分であるために、熱処理を行なってその改善を図る必要があるが、その改善の程度も満足すべきものではない。。さらに、シアン系化合物を使用するので、排水処理に多額の費用を要する。従って、ジンケート処理法は、極く限られたアルミニウム製品について行なわれているに過ぎない。

アルミニウムに直接銅めっきを行なう他の方法として、ピロ磷酸銅めっき法があるが、この方法にも下記の如き実用上の多くの問題点がある。

(1) アルミニウムと銅めっき層との密着性が低い。

密着性を改善する方法として、特定組成のアルミニウム合金を対象とする方法が提案されているが(特開昭48-92236号公報)、この方法は、高純度アルミニウムおよび一般のアルミニウ

焼鈍前後の製品の出し入れに際しての爆発防止のために、窒素ガスなどの不活性ガスによる置換操作が必要となるので、生産性が低くなり、且つより一層のコスト高ともなる。また、置換用ガスとして、市販の窒素ガスをそのまま使用する場合には、不純物として含まれている微量の酸素により、銅めっき層表面が酸化変色して、外観を損なうのみならず、引続き行なわれることがあるはんだ付け操作を妨げることにもなる。また、この方法は、工程が煩雑なので、全工程を自動化することは出来ない。

問題点を解決するための手段

本発明者は、上記の如き技術の現状に鑑みて種々研究を重ねた結果、全く意外なことに、公知のピロ磷酸銅めっき浴に特定量の磷酸および/または磷酸塩を配合し、アルミニウムの直接銅めっきを行なったのち、これを熱処理する場合には、従来技術の問題点が大幅に軽減されることを見出し

た。

すなわち、本発明は、下記のアルミニウムへの直接銅めっき方法を提供するものである：

- ①アルミニウムを前処理した後、燐酸および／または燐酸塩10～500 g/lを含むピロ燐酸銅めっき浴を使用して、0.1～2.0 A/dm²の電流密度で銅めっきを行ない、次いで該アルミニウムを熱処理することを特徴とするアルミニウムへの直接銅めっき方法。
- ②銅めっきしたアルミニウムのめっき部分に油脂を塗布し、140～250℃で1～60分間保持する上記第1項に記載のアルミニウムへの直接銅めっき方法。
- ③銅めっきしたアルミニウムを140～250℃に加熱された油中に1～60分間浸漬する上記第1項に記載のアルミニウムへの直接銅めっき方法。
- ④銅めっきしたアルミニウムを沸騰水に2分間以上浸漬する上記第1項に記載のアルミニウムへの

に限定されず、高純度アルミニウムから各種のアルミニウム合金までの実質上全てのアルミニウム材料を包含する。

本発明方法においても、ピロ燐酸銅めっきを行なうに先立って、めっきすべきアルミニウムの前処理を行なう。この前処理は、常法に従って行なえば良く、特に限定されないが、アルミニウム表面の酸化乃至汚れの状況に応じて、例えば、アルカリ脱脂→水洗、界面活性剤による洗浄→水洗、アルカリ脱脂→水洗→酸洗→水洗、界面活性剤による洗浄→水洗→アルカリ脱脂→水洗→酸洗→水洗などの工程を適宜採用すれば良い。

次いで、ピロ燐酸銅めっき浴を使用して、前処理されたアルミニウムへの直接銅めっきを行なう。めっき処理後に熱処理を行なう場合には、ピロ燐酸銅めっき浴として、公知のピロ燐酸銅めっき浴に燐酸および燐酸塩の少なくとも一種を10～500 g/l程度、より好ましくは10～400

直接銅めっき方法。

- ⑤銅めっきしたアルミニウムを2分間以上水蒸気に接触させることを特徴とする上記第1項に記載のアルミニウムへの直接銅めっき方法。

本発明者は、更に引続き研究を重ねた結果、公知のピロ燐酸銅めっき浴に対する燐酸および／または燐酸塩の配合量を100～250 g/lの範囲内とする場合には、熱処理を行なうことなくして、上記と同様の優れた効果が達成されることを見出した。

すなわち、本発明は、下記のアルミニウムへの直接銅めっき方法をも提供するものである：

- ①アルミニウムを前処理した後、燐酸および／または燐酸塩100～250 g/lを含むピロ燐酸銅めっき浴を使用して、0.1～2.0 A/dm²の電流密度で銅めっきを行なうことを特徴とするアルミニウムへの直接銅めっき方法。

本発明の対象となるアルミニウムの組成は、特

g/l程度を添加したものを使用する。ピロ燐酸銅めっき浴に添加される燐酸およびその塩としては、特に限定されず、オルソおよびメタなどの水溶性燐酸とその塩が挙げられ、より具体的には、下記の如きものが例示される。

*オルソ燐酸 (H_3PO_4)

*オルソ燐酸の第一塩： KH_2PO_4 、
 NaH_2PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$

*オルソ燐酸の第二塩： K_2HPO_4 、
 Na_2HPO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

*オルソ燐酸の第三塩： K_3PO_4 、
 Na_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

*メタ燐酸 (HPO_3)

*メタ燐酸の塩： KPO_3 、 NaPO_3 、
 $(\text{NH}_4)\text{PO}_3$

上記の燐酸塩は、無水物だけではなく、結晶水を有していてもよい。

燐酸および／または燐酸塩の添加量が10

g/l 未満の場合には、所望の効果が十分に達成されず、一方、500 g/l を上回る場合には、銅めっきの陰極効率が著るしく低下して、めっき操作が阻害される場合がある。

銅めっき浴中の磷酸および/または磷酸塩以外の成分は、公知のピロ磷酸銅めっき浴と同様であって良く、特に限定されない。その若干を例示すれば、以下の通りである。

I.

ピロ磷酸銅	75~105 g/l
ピロ磷酸カリウム	280~370 g/l
金属銅	28~38 g/l
アンモニア水 (比重0.88)	2~5 ml/l
光沢剤	1~4 ml/l
P 比	6.4 ~ 9.0
pH	8.5 ~ 9.0

IV.

ピロ磷酸銅	90 g/l
ピロ磷酸カリウム	345 g/l
アンモニア水 (比重0.88)	3 ml/l
光沢剤	2.5 ml/l
P 比	7.0
pH	8.6 ~ 9.0

アルミニウムに対する銅直接めっき工程における条件は、通常温度50~60℃程度、電流密度0.1~2.0 A/dm²程度、時間10分~1時間程度である。電流密度が、2 A/dm²を上回る場合には、密着性が低下するので、好ましくない。従って、厚い銅めっき層を形成するためには、時間を十分に掛けてめっきを行なうか、或いは短時間で薄い銅めっき層を形成した後、通常の銅めっきを再度行なっても良い。

かくして銅めっき層を直接形成されたアルミニウムは、次いで熱処理に供される。熱処理の方法、

II.

ピロ磷酸銅	65~105 g/l
ピロ磷酸カリウム	230~370 g/l
金属銅	22~38 g/l
アンモニア水 (比重0.88)	1~2 ml/l
硝酸カリウム	15~25 g/l
P 比	6.4 ~ 7.0
pH	8.5 ~ 9.0

III.

ピロ磷酸銅	65~105 g/l
ピロ磷酸カリウム	240~450 g/l
金属銅	22~38 g/l
アンモニア水 (比重0.88)	1~2 ml/l
光沢剤	1~2 ml/l
硝酸カリウム	15~15 g/l
P 比	7.0 ~ 8.0
pH	8.2 ~ 8.8

条件などは、特に限定されないが、その若干例を示すと、下記の通りである。

(イ) 銅めっき層を形成されたアルミニウムを水洗し、乾燥し、銅めっき部分に油脂類を塗布し、大気中140~250℃程度の温度で1~60分間程度加熱した後、放冷する。使用する油脂類としては、特に限定されず、140~250℃程度の温度で液状を呈するものであれば良い。具体的には、ヒマシ油、亜麻仁油、桐油、ロート油、ヤシ油、オリーブ油、パーム油、落花生油、菜種油、綿実油、大豆油などの植物油；マシーンオイル、焼き入れ油、などの鉱物油；シリコンオイル、グリセリン、などの合成油などが例示される。

熱処理に際しては、上記の温度および時間の範囲内で、温度が高い場合には、時間を短くし、温度が低い場合には、時間を長くするなどの配慮をすることが好ましい。

めっき部分表面に塗布した油脂類は、例えば、

通常めっき工場で行なわれている電解脱脂法により、10～20秒程度の短時間内に除去可能である。

なお、銅めっき部分に油脂類を塗布することなく上記の熱処理工程を行なう場合には、銅めっき層表面のピンホールから酸素がめっき層内部に拡散して、アルミニウムとめっき層界面の金属が酸化され、かえって密着性が低下する。

(ロ) 銅めっき層を形成されたアルミニウムを水洗し、乾燥し、次いで140～250℃程度の温度に加熱した油脂類に浸漬し、1～60分間程度保持した後、大気中で放冷する。使用する油脂類は、上記(イ)の場合と同様のもので良い。また、熱処理時の温度と時間との関係も、上記(イ)の場合と同様に配慮すれば良い。使用した油脂類の除去方法も、上記(イ)の場合と同様に行なえば良い。

(ハ) 銅めっき層を形成されたアルミニウムを沸

(2) アルミニウムに対する銅めっき法として実用化されているほぼ唯一の方法であるジンケート処理法とは異なって、排水中にシアン系化合物を含有しないので、排水の処理が容易である。

(3) 熱処理時の雰囲気制御が不要なので、全工程の自動化が可能である。

(4) 熱水ないし沸騰水中で加熱を行なう場合には、銅めっき形成後の洗浄および加熱処理後の脱脂洗浄が不要となる。従って、銅めっき後にさらにニッケルめっき、クロムめっきなどを行なう場合に特に有利である。

(5) 低電流密度でめっきを行なうので、異形の製品にも、均一な銅めっき層を形成することが出来る。

(6) 対象となるアルミニウムの組成に制限がなく、高純度アルミニウムから各種のアルミニウム合金までの広範な材料に適用可能である。

(7) 最終的に得られるアルミニウム製品の基材

膜水に2分間以上程度保持して、熱処理する。

(ニ) 銅めっき層を形成されたアルミニウムを2分間以上水蒸気に接触させる。

一方、銅めっき処理後に熱処理を行なわない場合には、ピロ磷酸銅めっき浴として、公知のピロ磷酸銅めっき浴に磷酸および磷酸塩の少なくとも一種を100～250g/l程度添加したものを使用する。使用する磷酸及び磷酸塩の種類、めっき条件などは、上記と同様である。ピロ磷酸銅めっき浴に対する磷酸および/または磷酸塩の添加量を100～250g/l程度とした場合にのみ、特に熱処理工程を省略し得る理由は、現在のところ不明である。

発 明 の 効 果

本発明によれば、以下に示す顕著な効果が達成される。

(1) 通常のピロ磷酸銅めっき設備と技術とがあれば、そのまま実施可能である。

と銅めっき層との密着性が極めて良好で、外観も美麗である。このような銅めっき層の上には、ニッケル、クロムなどの他の金属をさらにめっきすることができる。

(8) ピロ磷酸銅めっき浴に対する磷酸および/または磷酸塩の添加量が80g/l以上である場合には、めっき浴の安定性が著しく高められる。

(9) ピロ磷酸銅めっき浴に対する磷酸および/または磷酸塩の添加量を100～250g/lの範囲とする場合には、銅めっき後に熱処理を行なう必要がないので、工程上特に有利である。

実 施 例

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

なお、第1表に示す実施例における各判定は、以下のようにして行なった。

*剥離(1) …銅めっき層を形成したアルミニウム板を180度折り曲げ、銅めっき層が剥離して

いるか否かを肉眼で観察する。

*クラック(Ⅱ)…銅めっき層を形成したアルミニウム板を180度折り曲げ、銅めっき層にクラックが発生しているか否かを肉眼で観察する。

微小クラック(Ⅲ)…上記のクラックが認められないものについて、銅めっき層に微小なクラックが発生しているか否かをルーペ(10倍)により観察する。

実施例1

20mm×50mm×0.5mmの高純度アルミニウム板を3%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、次いで水洗して脱脂した後、市販のピロ磷酸銅めっき液(商標“ピロドンconc”、(株)ハース・ウ村田製)に第1表に示す所定量のオルソ磷酸を加えた浴(p比7、銅含有量30g/l、pH8.2に調整)に浸漬し、攪拌下に電流密度1A/dm²、温度55℃の条件で46分間電気めっきを行なった。形成された銅めっき層の厚さは、

約10μmであった。

次いで、銅めっき部分にヒマシ油を塗布し、空气中250℃で5分間熱処理した。

第1表にその結果を示す。なお、熱処理による効果を確認するため、同一条件で2個のアルミニウム試験片に銅めっき層を形成させ、その一方は、そのまま曲げ試験に供し、他方は、熱処理後に曲げ試験に供した。

第 1 表

試料	配合量 (g/l)	処理前			処理後		
		I	Ⅱ	Ⅲ	I	Ⅱ	Ⅲ
1	0	×	—	—	○	×	—
2	10	×	—	—	○	○	×
3	20	×	—	—	○	○	×
4	60	×	—	—	○	○	×
5	100	○	×	—	○	○	○
6	150	○	×	×	○	○	○
7	200	○	×	×	○	○	○
8	330	○	×	×	○	○	×
9	400	○	×	×	○	○	×

×：存在が明確に認められる

○：存在が全く或いは殆ど認められない

第1表に示す結果から、ピロ磷酸銅めっき液中のオルソ磷酸の濃度を10～400g/lの範囲

とすることにより、熱処理後の折り曲げに対する耐性が改善されることが明らかである。

なお、試料2, 3, 4, 8および9の場合には、熱処理後にも微小クラックが発生しているが、これは、180度の折り曲げという過酷な条件によるものであり、実用的には何ら支障とはならないものである。

なお、ヒマシ油に代えて、亜麻仁油、桐油、ローソ油、ヤシ油、オリーブ油、パーム油、落花生油、菜種油、綿実油、大豆油、マシーンオイル、焼入れ油、シリコンオイルおよびグリセリンをそれぞれ使用した場合にも、上記と実質的に同様の結果が得られた。

また、熱処理条件をそれぞれ150℃×60分間、170℃×5分間、170℃×10分間、190℃×3分間および250℃×1分間とした場合にも、上記とほぼ同様の結果が得られた。

実施例2

実施例1と同様にして銅めっき層を形成した高純度アルミニウム板を150℃に加熱したヒマシ油に60分間浸漬した後、実施例1と同様の折り曲げ試験を行なった。その結果、銅めっき層の剥離は生じておらず、且つ銅めっき層のクラックおよび微小クラックも発生していなかった。

また、同様の試験片を250℃に加熱したヒマシ油に1分間浸漬した場合にも、同様の良好な結果が得られた。

実施例3

実施例1と同様にして銅めっき層を形成した高純度アルミニウム板を200℃に加熱したグリセリンに5分間浸漬した後、実施例1と同様の折り曲げ試験を行なった。

この場合にも、銅めっき層の剥離は生じておらず、且つ銅めっき層のクラックおよび微小クラックも発生していなかった。

実施例4

再度減圧した。その後、所定温度まで加熱して、5分間保持した後、試料を取り出した。

結果は、第2表に示す通りであった。

第2表

	配合量	温度	<u>处理前</u>			<u>处理后</u>		
	(g / l)	(℃)	I	II	III	I	II	III
	試料							
1	0	150	×	×	×	○	×	×
2	0	175	×	×	×	○	○	×
3	20	150	×	×	×	○	○	×
4	20	175	×	×	×	○	○	×
5	100	150	○	×	×	○	○	○
6	130	150	○	×	×	○	○	○

×：存在が明確に認められる

○：存在が全く或いは殆ど認められない

参考例1

上記の各実施例において耐剥離性良好と判断さ

実施例1と同様にして銅めっき層を形成した高純度アルミニウム板を予め沸騰させておいた水に5分間煮沸状態で浸漬した後、実施例1と同様の折り曲げ試験を行なった。

この場合にも、銅めっき層の剥離は生じておらず、且つ銅めっき層のクラックおよび微小クラックも発生していなかった。

実施例5

第2表に示す割合でオルソ燐酸を配合しためっき浴を使用する以外は実施例1と同様にして銅めっき層を形成した高純度アルミニウム板を水蒸気に接触させた後、実施例1と同様の折り曲げ試験を行なった。

水蒸気との接触処理に際しては、直径30cm、長さ50cmの円筒状のステンレススチール製耐圧容器（内部にヒーターを備えており、外部から温度コントロール可能）内に試料と水を入れたビーカーとを設置し、減圧し、窒素ガスと置換した後、

れた試料の熱処理条件と同一の条件で試料を作成し、下記のはんだ付け試験を行なった。

まず、2枚の試料の銅めっき面同士をはんだ付けした後、強制的に引き剥がしたところ、殆どの場合に、はんだ面で引き剥がされており、銅めっき-アルミニウムの界面で剥離したものは、極く僅かであった。

このことから、各実施例で行なった180度折り曲げ試験が、本発明による製品の密着性確認方法として適切なものであり、且つ本発明による製品が密着性に優れ、はんだ付けの基盤となり得ることが明らかである。

参考例2

上記の各実施例において耐剥離性良好と判断された試料の熱処理条件と同一の条件で試料を作成した後、得られた各試料の銅めっき層上に常法に従ってニッケルめっきを施した。その結果、通常の銅板に対するめっき操作と同様に容易にめっき

を行なうことが出来た。

また、ニッケルめっき表面を微分干渉顕微鏡により観察したところ、綺麗な干渉色が認められ、均一なめっき層が形成されていることが確認された。

さらに、各試料の銅めっき層上に常法に従ってニッケルめっきおよびクロムめっきを施したところ、やはり容易に操作を行なうことが出来た。

このクロムめっき層表面を上記と同様にして微分干渉顕微鏡により観察したところ、綺麗な干渉色が認められ、均一なめっき層が形成されていることが確認された。

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

